

I Définitions

1. Vitesse de disparition , vitesse d'apparition

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 = |\nu_3|A_3 + |\nu_4|A_4$$

Les réactions envisagées sont

- du point de vue thermodynamique : spontanées dans le sens direct (condition nécessaire)
- du point de vue cinétique : lente (**suivi temporel possible**)

Au cours de l'évolution

- $Q_r < K^\circ$ sera vérifié à chaque instant

-A chaque instant, on peut définir l'avancement de la réaction $\xi(t)$

$$|\nu_1|A_1 + |\nu_2|A_2 = |\nu_3|A_3 + |\nu_4|A_4$$

Tableau d'avancement

Instant initial	n_{01}	n_{02}	n_{03}	n_{04}
Instant t	$n_{01} + \nu_1 \xi$	$n_{02} + \nu_2 \xi$	$n_{03} + \nu_3 \xi$	$n_{04} + \nu_4 \xi$
Instant t+dt	$n_{01} + \nu_1(\xi + d\xi)$	$n_{02} + \nu_2(\xi + d\xi)$	$n_{03} + \nu_3(\xi + d\xi)$	$n_{04} + \nu_4(\xi + d\xi)$

Vitesse de disparition d'un Réactif :

$$v_{Réactif} = \frac{-d[Réactif]}{dt}$$

(la vitesse de réaction est positive d'où le signe – dans la définition puisqu'il y a consommation du réactif)

Applications : $v_{A1} = \frac{-d[A_1]}{dt}$ et $v_{A2} = \frac{-d[A_2]}{dt}$

Vitesse de formation d'un Produit:

$$v_{Produit} = \frac{d[Produit]}{dt}$$

Applications : $v_{A3} = \frac{d[A_3]}{dt}$ et $v_{A4} = \frac{d[A_4]}{dt}$

Rev TSI1 : Evolution temporelle d'une transformation chimique lente

2. Vitesse volumique de réaction

2.1 Définition

v positive

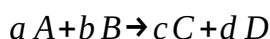
$$v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

L'évolution temporelle d'une réaction est caractérisée par celle de l'avancement $\xi(t)$

2.2 Relation vitesse de réaction et vitesse de disparition d'un réactif :

Réactif $[A_1](t) = \frac{n_{A_1}(t)}{V} = \frac{n_{10} + \nu_1 \xi(t)}{V}$ soit $\frac{d[A_1](t)}{dt} = \frac{\nu_1}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$

$$v_{A_1} = \frac{-d[A_1]}{dt} \text{ et } v(t) = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \text{ soit } v_{A_1} = \frac{-d[A_1]}{dt} = \frac{-\nu_1}{V} \frac{d\xi(t)}{dt} = -\nu_1 v$$



$$v = \frac{1}{\nu_1} \frac{d[A_1]}{dt} = \frac{-1}{|\nu_1|} \frac{d[A_1]}{dt}$$

Produit $[A_3](t) = \frac{n_{A_3}(t)}{V} = \frac{n_{30} + \nu_3 \xi(t)}{V}$ soit $\frac{d[A_3](t)}{dt} = \frac{\nu_3}{V} \frac{d\xi(t)}{dt}$

$$v = \frac{1}{\nu_3} \frac{d[A_3]}{dt} = \frac{1}{|\nu_3|} \frac{d[A_3]}{dt}$$

II Facteurs cinétiques

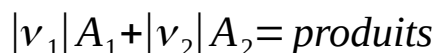
Une transformation chimique résulte de chocs efficaces entre les réactifs mis en jeu. Plus le nombre de chocs efficaces par unité de temps est grand, plus la transformation est rapide.

Les facteurs cinétiques sont des paramètres influant la vitesse d'une transformation chimique.

- **La température** : plus la température d'un mélange réactionnel est élevée plus la réaction est rapide ; l'agitation thermique augmente la probabilité de chocs efficace par unité de temps
- **La présence d'un catalyseur permet d'augmenter la cinétique de la réaction**
- **La concentration des réactifs est également un facteur cinétique**

III Lois de vitesse :

1. Ordre d'une réaction chimique



Si elle possède un ordre, on peut écrire $v = k(T) [A]^\alpha [B]^\beta$, ordre global = $\alpha + \beta$

Si **B est en excès devant A**, on peut considérer que sa concentration varie peu et reste quasiment égale à sa concentration initiale.

La vitesse devient $v = k_{\text{app}}(T) [A]^\alpha$ avec $k_{\text{app}}(T) = [B]_0^\beta$

2. Détermination de l'ordre d'une réaction chimique de type $|\nu_1| A_1 = \text{produits}$

2.1 Méthode différentielle

Comment déterminer l'ordre α d'une réaction par méthode différentielle ?

Cette méthode est valable pour les réactions du type $aA \rightarrow \text{Produits}$.

Etape 1 : On écrit la loi des vitesses $v = k[A]^\alpha$.

Etape 2 : On calcule le logarithme népérien de part et d'autre : $\ln(v) = \alpha \ln[A] + \ln(k)$

Etape 3 : On trace, à partir de résultats expérimentaux $\ln(v)$ en fonction de $\ln[A]$

Etape 4 : L'ordre α est égal à la pente de la courbe obtenue.

2.2 Mesure du temps de demi-réaction

Temps de demi-réaction

Considérons la réaction $|\nu_1| A_1 = \text{produits}$

On appelle **temps de demi-réaction** noté $t_{1/2}$, le temps au bout duquel la moitié du réactif a disparu

Comment déterminer l'ordre α par la méthode des temps de demi-réaction ?

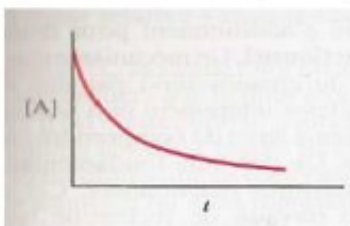
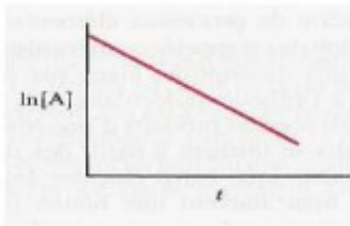
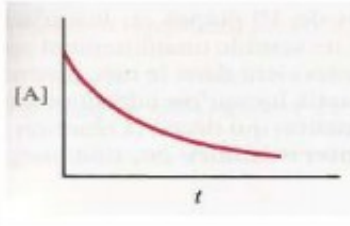
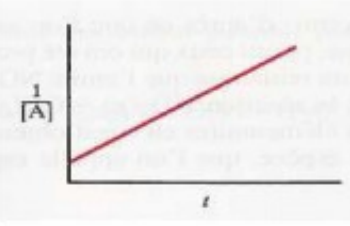
Cette méthode est valable pour les réactions du type $aA \rightarrow \text{Produits}$.

Etape 1 : Pour plusieurs concentrations initiales $[A]_0$, on relève le temps de demi-réaction $t_{1/2}$

Etape 2 :

- Si $t_{1/2}$ est proportionnel à $[A]_0$, alors $\alpha = 0$.
- Si $t_{1/2}$ est indépendant de $[A]_0$, alors $\alpha = 1$.
- Si $t_{1/2}$ est inversement proportionnel à $[A]_0$, alors $\alpha = 2$.

Compléments mathématiques

Réaction du type $aA \rightarrow \text{produits}$				
Ordre	Loi de vitesse	Loi de vitesse intégrée	Représentation linéaire	$t_{1/2}$
0	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^0$	$[A](t) = [A]_0 - akt$	$[A](t)$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2ak}$
1	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^1$	$\ln[A](t) = \ln[A]_0 - akt$ (ou $[A](t) = [A]_0 e^{-akt}$)	$\ln[A](t)$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak}$
				
2	$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	$\frac{1}{[A](t)} - \frac{1}{[A]_0} = akt$	$\frac{1}{[A](t)}$ en fonction de t	$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0}$
				

A connaître

Dans le cas d'un réacteur fermé de composition uniforme :

- vitesses de disparition d'un réactif et de formation d'un produit ;
- vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.

A savoir faire :

- **Déterminer** l'influence d'un paramètre sur la vitesse d'une réaction chimique.
- **Relier** la vitesse de réaction à la vitesse de disparition d'un réactif ou de formation d'un produit.

A connaître

Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent.

Temps de demi-réaction.

A savoir faire :

- **Établir** une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique.
- **Exprimer** la loi de vitesse quand la réaction chimique admet un ordre et **déterminer** la valeur de la constante cinétique à une température donnée.
- **Évaluer** un ordre de réaction à l'aide de la **méthode différentielle** ou à l'aide des **temps de demi-réaction**.

Rev TSI1 : Evolution temporelle d'une transformation chimique lente